

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592+004.942

## ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МНОГОЗОННЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

© 2012 г. М. М. Филиппов, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар, Ю. В. Бабушкин\*  
Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,  
\*Томский политехнический университет

Разработана система управления технологическим процессом выращивания кристаллов в многозонной термической установке Бриджмена с интегрированной математической моделью. Описана процедура настройки параметров математической модели. Для работы системы управления использована экспериментальная информация о распределении температуры в установке, а также информация о скорости роста кристалла и положении фронта кристаллизации, полученная расчетным путем. Последовательная коррекция уставок регуляторов многозонной термической установки в процессе выращивания кристалла на основе расчетной информации направлена на снижение отклонений осевой скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера. Представлены результаты вычислительных экспериментов по применению математической модели в составе системы автоматического управления.

**Ключевые слова:** многозонная термическая установка, рост кристаллов, фронт кристаллизации, скорость роста кристалла, метод Бриджмена.

### Введение

Монокристаллы нелинейно-оптических материалов являются основной элементной базой при создании источников излучения высокой интенсивности, предназначенных для систем дистанционного мониторинга природных и техногенных объектов. Например, монокристаллы соединения  $\text{ZnGeP}_2$  относятся к наиболее эффективным материалам для преобразования оптического излучения в терагерцовую область спектра частот.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в получении монокристаллов различных материалов, однако потребности разработчиков электронной аппаратуры и оптических систем постоянно стимулируют ужесточение требований к геометрическим размерам и качеству выращиваемых кристаллов [1]. Экспериментальные исследования показали [2, 3], что в кристаллах больших размеров, выращенных методом Бриджмена, часто наблюдается пространственная неоднородность свойств, которая в первую очередь

определяется составом, а при фиксированном составе существенно зависит от скорости роста и формы фронта кристаллизации [4]. Например, локальные осевые неоднородности кристаллической структуры связаны с отклонениями мгновенной скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера, а радиальные неоднородности определяются формой фронта кристаллизации.

Проблема поиска режимов функционирования многозонной термической установки (МТУ), обеспечивающих условия, благоприятно влияющие на качество выращиваемых кристаллов, заключается в том, что в настоящее время нет технических средств контроля и управления ни фактической скоростью роста кристалла, ни формой фронта кристаллизации непосредственно в процессе выращивания кристалла по методу Бриджмена. С другой стороны, появились эффективные средства математического моделирования мультифизических процессов в сложных с геометрической точки зрения конструкциях. Поэтому представляется перспективным

применение методов и средств математического моделирования для получения дополнительной информации при сопровождении процесса выращивания кристаллов в МТУ и ее использование в целях улучшения качества получаемых образцов.

Цель работы — исследование возможности применения методов математического моделирования при создании условий контролируемого роста кристаллов больших размеров в МТУ методом Бриджмена.

### Описание многозонной термической установки

МТУ состоит из кольцеобразных нагревательных модулей и теплоизолирующих прокладок, установленных поочередно друг на друга и скрепленных внешним каркасом. Каждый модуль оснащен резистивным нагревательным элементом и датчиками температуры.

В рабочем объеме установки, представляющем собою полый цилиндр диаметром ~6 см и высотой, равной высоте установки, реализовано осевое распределение температуры, состоящее из трех зон: низкотемпературной (М18–М23), высокотемпературной (М1–М10) и градиентной (М11–М17) (рис. 1).

Физико-химические свойства  $\text{ZnGeP}_2$ , в частности его диссоциация при высоких температурах (>1300 К), обуславливают использование герметичных ростовых контейнеров для выращивания кристаллов.

Технологический процесс выращивания кристалла состоит из трех режимов: разогрев, кристаллизация и охлаждение, каждый из которых определяется длительностью, распределением уставок регуляторов мощности нагревателей установки  $T^*(i)$ ,  $i=1, N$  (где  $N$  — количество нагревательных элементов) и скоростью перемещения ростового контейнера  $V$ . Совокупность этих параметров для всех режимов составляет программу технологического процесса выращивания кристаллов. Длительность режима кристаллизации  $t$  и скорость перемещения ростового контейнера задаются из условий выращивания конкретного вещества. Время разогрева МТУ обычно определяется максимально допустимой скоростью нагрева, а длительность охлаждения — максимально допустимой скоростью охлаждения установки и выросшего кристалла. В режиме кристаллизации ростовой контейнер, в котором расположено расплавленное рабочее вещество, медленно (~0,5—1 мм/ч) перемещается из высокотемпературной зоны в низкотемпературную. Расплав, проходя через точку кристаллизации, превращается в кристалл.

Пример программы технологического процесса выращивания монокристалла  $\text{ZnGeP}_2$  методом Бриджмена в рассматриваемой МТУ приведен в табл. 1.

Распределение уставок (в рассматриваемом случае — желаемых значений температуры) регуляторов мощности нагревателей  $T^*(i)$  для каждого режима определяется в процессе калибровки термической установки при формировании в рабочем объеме МТУ необходимого температурного поля.

### Описание системы управления многозонной термической установкой

Схема системы управления процессом выращивания кристаллов в МТУ на основе двух информационных потоков (экспериментально измеряемых данных и результатов моделирования) представлена на рис. 2.

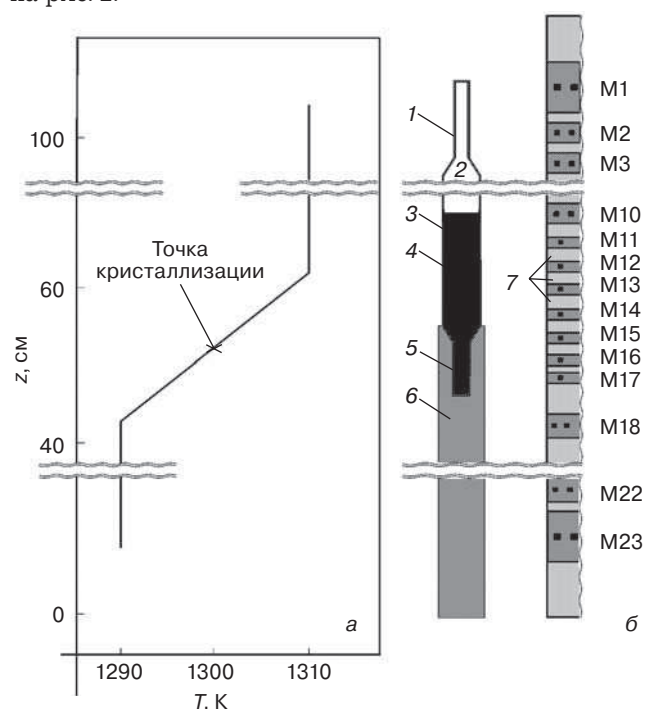


Рис. 1. Схема осевого распределения температуры (а) и фрагмент рабочего объема термической установки (б): 1 — ампула; 2 — паровая фаза над расплавом кристаллизующего вещества; 3 — тигель; 4 — рабочее вещество (расплав); 5 — затравочный кристалл; 6 — подставка ростового контейнера; 7 — теплоизолятор; М1–М23 — нагревательные модули

Таблица 1

### Программа процесса выращивания монокристалла $\text{ZnGeP}_2$

Параметр	Режим			
	Старт	Разогрев	Кристаллизация	Охлаждение
$t$ , мин	—	1200	21600	1200
$T^*(1)$ , К	293	1323	1323	293
$T^*(2)$ , К	293	1303	1303	293
...	...	...	...	...
$T^*(23)$ , К	293	1283	1283	293
$V$ , мм/ч	0	0	0,5	0

Контроллер МТУ содержит модули ввода–вывода необходимой информации и предназначен для управления термической установкой. Тепловые мощности нагревательных модулей управляются пропорционально–интегрально–дифференциальными регуляторами контроллера.

ПЭВМ используется для формирования законов управления технологическим процессом выращивания кристалла, моделирования, обработки, хранения и визуализации экспериментальных и расчетных данных. Имитационная модель, получая на вход такие же управляющие сигналы, что и МТУ, должна давать расчетную информацию о температурном поле термической установки, положении и форме фронта кристаллизации, осевой скорости роста кристалла.

В качестве экспериментальной информации используют следующие величины:

- вектор температур  $T^0(i)$  ( $i = \overline{1, N}$ ,  $N$  — количество датчиков температуры), К;
- положение ростового контейнера относительно термической установки  $h$ , м.

Как правило, вектор температур делится на две части. В первую часть входят  $T^0(i)$  ( $i = \overline{1, S}$ ), где  $S$  — количество датчиков температуры, используемых для управления температурным полем установки. Во вторую часть  $T^0(i)$  ( $i = S + 1, N$ ) входят показания контрольных датчиков температуры, установленных на поверхности рабочего объема установки в области образования кристалла.

Для определения прогнозируемой скорости роста кристалла и формы фронта кристаллизации математическая модель должна обладать следующими свойствами:

- учет не только наличия, но и перемещения ростового контейнера внутри рабочего объема;
- возможность одновременного получения температурного поля в МТУ и ростовом контейнере;
- учет изменения относительных объемов и теплотехнических свойств кристалла и расплава.

#### Математическая модель тепловых процессов для сопровождения процесса выращивания кристаллов

Для сопровождения процесса выращивания кристаллов разработаны геометрическая и математическая модели МТУ. Геометрическая модель максимально учитывает особенности конструктивных элементов МТУ и ростового контейнера, в том числе его перемещение. Математическая модель основана на классических представлениях о тепловых процессах, имеющих место при выращивании кристаллов с учетом изменений в рабочем объеме, связанных с

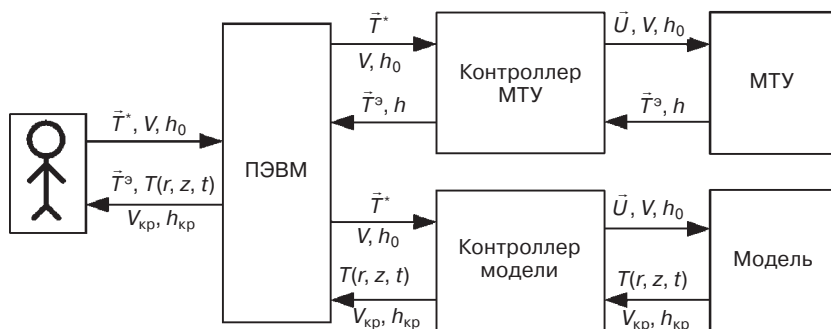


Рис. 2. Структурная схема системы управления экспериментальной установкой: ПЭВМ — персональная электронно–вычислительная машина;  $T^*$  — уставки регуляторов мощности;  $V$  — скорость перемещения ростового контейнера соответственно;  $U$  — управления тепловыми мощностями нагревателей;  $T^0$ ,  $T(r, z, t)$  — измеряемое и расчетное распределения температуры;  $h_{кр}$  — расчетная оценка положения фронта кристаллизации;  $V_{кр}$  — расчетная осевая скорость роста кристалла

перемещением ростового контейнера, и относительных долей кристалла и расплава.

В силу азимутальной симметрии тепловые процессы в элементах установки и ростового контейнера описываются двухмерным уравнением теплопроводности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q_v = c \rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К);  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м · К);  $T$  — температура, К;  $Q_v$  — удельная мощность тепловыделения, Вт/м³;  $\rho$  — плотность, кг/м³;

Граничные условия запишем в следующем виде.

1. На внешней поверхности термической установки имеем

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_r = \alpha (T_r - T_0) + \varepsilon \sigma (T_r^4 - T_0^4), \quad (2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К);  $\varepsilon$  — приведенная степень черноты;  $\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(м² · К⁴);  $T_0$  — температура окружающей среды, К,  $r$  — радиус внешней поверхности установки.

2. На внутренних границах элементов конструкции как МТУ, так и ростового контейнера температура и тепловые потоки непрерывны:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_+ = \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_-; \quad T|_+ = T|_-. \quad (3)$$

3. Теплообмен между ростовым контейнером и поверхностью рабочего объема МТУ можно описать как

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_1} = \varepsilon_p \sigma (T_{r_2}^4 - T_{r_1}^4), \quad (4)$$

где  $r_1$ ,  $r_2$  — радиусы ростового контейнера и рабочего объема установки соответственно, м;  $\varepsilon_p$  — приведенная степень черноты системы «ростовой контейнер — рабочая поверхность МТУ»;

4. Вдоль оси  $r = 0$  — условие осевой симметрии

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (5)$$

В качестве начального условия принято, что

$$T(0) = T_0 = 293 \text{ К}. \quad (6)$$

Удельная мощность тепловыделения в уравнении (1) не равна нулю только в управляемых нагревательных элементах МТУ. В остальных элементах установки и ростового контейнера она принимается равной нулю.

Перемещение ростового контейнера в рабочем объеме МТУ описывается выражением

$$h = h_0 - V(t - t_0), \quad (7)$$

где  $t_0$  — начало режима кристаллизации;  $h_0$  — начальное положение ростового контейнера.

Положение и форма поверхности, разделяющей кристалл и расплав (фронт кристаллизации), определяются изотермой кристаллизации. Предположим, что вблизи фронта кристаллизации существует переходная зона с линейной зависимостью теплофизических свойств рабочего вещества от кристалла до расплава. В связи с малой скоростью перемещения ростового контейнера влиянием выделения скрытой теплоты кристаллизации на температурное поле можно пренебречь.

Математическая модель (1) и (7) с граничными условиями (2)–(5) и начальным условием (6) позволяет получить оценки распределения температур термической установки, включая те области, где фактическое измерение температур либо невозможно, либо технически сложно. На основании расчетных распределений оценивают форму и положение фронта кристаллизации, а также определяют прогнозные значения скорости роста кристалла в любые моменты времени процесса кристаллизации.

### Настройка параметров математической модели

Настройку параметров математической модели проводят на основании данных, полученных на этапе изготовления (размеры, теплофизические свойства используемых материалов, состав рабочего вещества и т. д.) и в процессе экспериментов непосредственно на термической установке. Измерения реального осевого распределения температуры выполняют с использованием термопары платиновой группы с градуировкой ПП(S) с помощью прецизионного измерительного прибора ТЕРКОН. Перед измерением температуры в фиксированной точке термопару выдерживают в ней в течение 10 мин. Значения термоЭДС поступают на вход аналого-цифрового преобразователя измерительного прибора, а затем в компьютер, где проводится последующая обработка.

Для исключения влияния случайных помех формируется массив из 60 значений температур, измеренных в этой точке за период, равный 1 мин. Для этого массива вычисляют среднее значение температуры, которое берется в качестве достоверного и используется в дальнейших расчетах.

Процедура настройки параметров математической модели состоит из двух этапов:

- создание расчетной схемы;
- настройка теплофизических параметров модели.

В расчетной схеме устанавливается положение ростового контейнера и высота области рабочего вещества в соответствии с реальными значениями. Структурная схема процесса настройки теплофизических параметров модели изображена на рис. 3.

Процедура настройки теплофизических параметров модели выглядит следующим образом. С помощью уставок регуляторов мощности  $\bar{T}^*$ , полученных в процессе калибровки МТУ, в рабочем объеме установки и ее модели реализуются осевые распределения температуры  $T^*(z)$  и  $T(z)$ , значения которых в контрольных точках сравнивают между собой в блоке сравнения. Условием окончания процедуры настройки является достижение заданного значения  $e$  суммой квадратов отклонений температур в контрольных точках:

$$\min \sum_{i=1}^M (T_i^* - T_i)^2 \leq e, \quad (8)$$

где  $M$  — количество контрольных точек;  $e$  — заданная величина рассогласования температур.

Если условие (8) не выполняется, то производится коррекция теплофизических параметров материалов и пересчитывается температурное поле модели. При коррекции теплофизических параметров необходимо отслеживать, чтобы они были физически реализуемы, а геометрия модели соответствовала моделируемой МТУ.

### Алгоритм работы системы управления

Вычислительные эксперименты показали, что процессы, протекающие в рабочем объеме рассматриваемой установки (перемещение подставки и ростового контейнера, изменение относительных

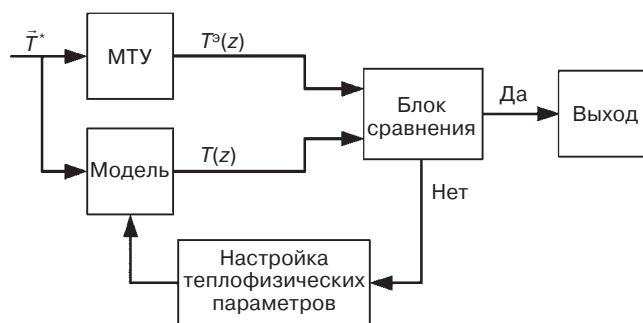


Рис. 3. Структурная схема настройки теплофизических параметров модели



массовых долей кристалла и расплава в ростовом контейнере), вызывают изменения температурного поля в ростовом контейнере, которые и приводят к отклонениям скорости роста кристалла от скорости перемещения контейнера [5].

Благоприятными условиями, положительно влияющими на качество выращиваемого кристалла, считают реализацию плоской или выпуклой в сторону расплава формы фронта кристаллизации и приближение осевой скорости роста кристалла к скорости движения ростового контейнера.

Алгоритм работы системы управления с математической моделью МТУ, направленный на улучшение условий выращивания кристалла, состоит из следующих этапов.

1. Исходное состояние ( $t = t_0$ ). В МТУ с ростовым контейнером в положении  $h_0$  с помощью уставок регуляторов мощности  $\vec{T}^*$  реализуется температурное поле  $\vec{T}^a$ , необходимое для проведения процесса выращивания кристалла (см. рис. 1). Аналогичные уставки поданы на регуляторы модели МТУ и рассчитано температурное поле  $T(r, z, t)$ .

2. Режим кристаллизации разбивается на  $N$  интервалов продолжительностью  $\Delta t$ . Задается первый ( $i = 1$ ) интервал режима кристаллизации.

3. Для момента времени окончания интервала  $t_i = t_0 + i\Delta t$  рассчитывается положение ростового контейнера  $h = h_0 - Vi\Delta t$ . Расчетная схема модели корректируется в соответствии с новым положением ростового контейнера.

4. Рассчитывается температурное поле модели, соответствующее новому положению ростового контейнера. Оцениваются изменения температурного поля, отклонения осевой скорости роста кристалла  $V_{кр}$  от номинальной ( $V - V_{кр}$ ), положение и форма фронта кристаллизации.

5. Если расчетное положение фронта кристаллизации отличается от исходного, то делается вывод, что и в МТУ произойдет то же самое, поэтому с помощью алгоритма оценки тепловых мощностей установки [6] или вручную технолог на основании расчетной информации корректирует осевое распределение температуры модели МТУ. При достижении удовлетворительного результата технолог оценивает изменения уставок ( $\Delta T_{ji}^*$ ,  $j = \overline{11, 17}$ ) регуляторов, необходимые для коррекции температурного поля МТУ на  $i$ -том интервале (табл. 2).

6. Ростовый контейнер с заданной скоростью перемещается вниз. Уставки регуляторов градиентной зоны МТУ непрерывно изменяются, согласно формуле

$$T_{ji}^*(t) = T_{ji-1}^*(t) + \frac{\Delta T_{ji}^*}{\Delta t}(t - t_{i-1}), \quad j = \overline{11, 17}.$$

7. По истечении времени  $\Delta t$  задается новый шаг  $i = i + 1$ . Этапы 3–6 повторяются до завершения режима кристаллизации, после чего включается режим охлаждения установки.

Разработанный алгоритм можно использовать как в режиме реального времени, корректируя этап процесса кристаллизации непосредственно при выращивании кристалла, так и при его подготовке, заранее рассчитывая необходимые коррекции уставок регуляторов нагревательных элементов. Недостатком второго случая является сложность учета реальных ситуаций (например, сбой питания, изменение условий теплоотдачи и т. п.), которые могут возникнуть в процессе выращивания кристалла.

Пример изменения значений уставок регуляторов градиентной зоны для интервалов в 1200 мин представлен в табл. 2.

### Результаты вычислительных экспериментов

Практическая реализация математической модели осуществлена в программной среде COMSOL Multiphysics 3.5 [7]. Согласно принятой технологии, в COMSOL Multiphysics на первом этапе строится геометрическая модель МТУ в виде схемы, состоящей из наиболее важных конструктивных элементов. Для каждого из элементов указывается вид уравнения, описывающего происходящие в нем процессы, теплофизические свойства материалов, условия теплообмена в виде граничных условий, источники и мощность тепловыделения. Далее выбирается тип задачи (стационарная, нестационарная) и указывается среда решения задачи методом конечных элементов. Разбиение расчетной области на конечные элементы производится автоматически. В частности, для рассматриваемой задачи используется ~62000 элементов. Время расчета стационарного состояния составляет менее 1 мин. Оценка времени переходных процессов в МТУ при ступенчатом изменении тепловой мощности нагревателей составляет менее 30 мин.

Таблица 2

### Коррекция значений уставок ( $\Delta \vec{T}^*$ , К) регуляторов мощности для интервалов этапа кристаллизации

Уставка	Номер интервала						
	1	2	3	...	6	...	18
$\Delta T^*(11)$	-0,3	-0,7	-0,7	...	0,1	...	2,7
$\Delta T^*(12)$	-0,3	-0,8	-0,8	...	0,1	...	2,9
$\Delta T^*(13)$	-0,4	-0,8	-0,9	...	0,1	...	3,0
$\Delta T^*(14)$	-0,4	-0,9	-0,9	...	0,1	...	2,9
$\Delta T^*(15)$	-0,4	-0,9	-0,9	...	0,1	...	2,9
$\Delta T^*(16)$	-0,4	-0,8	-0,8	...	0,2	...	2,7
$\Delta T^*(17)$	-0,4	-0,8	-0,8	...	0,1	...	2,5

**Примечание.** Длительность каждого интервала составляла 1200 мин.

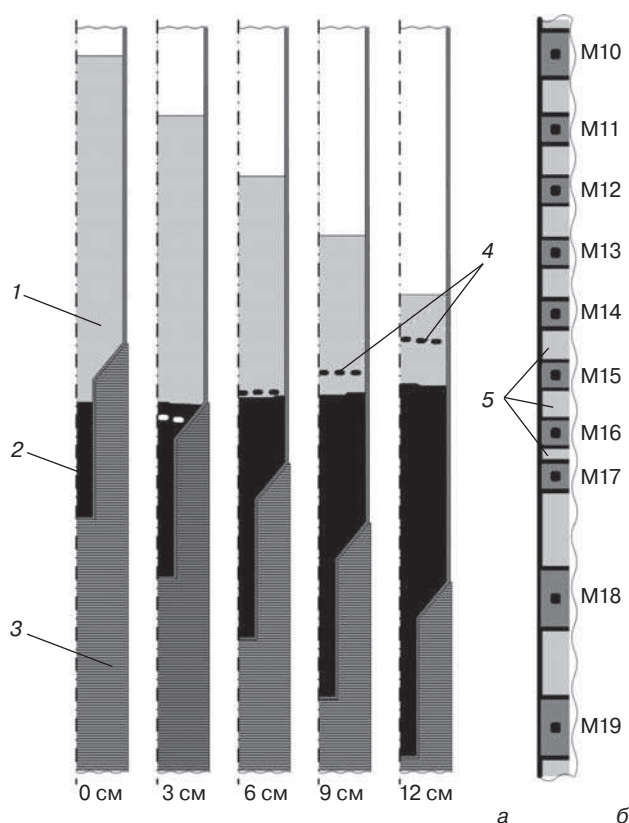


Рис. 4. Результаты применения математической модели в составе САУ:

а — положение ростового контейнера; б — фрагмент МТУ;

1 — расплав; 2 — кристалл; 3 — подставка ростового контейнера; 4 — положение фронта кристаллизации без коррекции (штриховая линия); 5 — теплоизолирующие прокладки; M10–M19 — нагревательные модули

Результаты применения разработанного алгоритма с математической моделью, реализованной в пакете COMSOL Multiphysics и направленной на снижение отклонений осевой скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера, приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что при моделировании процесса выращивания кристалла без коррекции температурного поля положение фронта кристаллизации существенно отклоняется от исходного состояния. Коррекция температурного поля в процессе кристаллизации позволяет значительно снизить отклонения осевой скорости роста кристалла от скорости движения ростового контейнера, что является благоприятным фактором и должно положительно влиять на

качество растущего кристалла. Следует отметить, что при обоих вариантах моделирования процесса выращивания кристалла форма фронта кристаллизации несколько раз инвертируется от вогнутой до выпуклой в сторону расплава.

### Заключение

Использование математической модели в составе системы управления термической установкой дает принципиальную возможность стабилизировать положение фронта кристаллизации и приблизить осевую скорость роста кристалла к скорости перемещения ростового контейнера. Приближение фактической скорости роста кристалла к скорости перемещения ростового контейнера предложенным методом на реальной термической установке позволяет рассчитывать на повышение качества (улучшение пространственной однородности) выращиваемых монокристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ .

Изложенный метод сопровождения процессов выращивания кристаллов по Бриджмену в настоящее время проходит апробацию в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН при получении монокристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ .

### Библиографический список

1. Грибенюков, А. И. Нелинейно-оптические кристаллы  $\text{ZnGeP}_2$ : ретроспективный анализ технологических исследований / А. И. Грибенюков // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15, № 1. – С. 71–80.
2. Verozubova, G. A. Growth and defect structure of  $\text{ZnGeP}_2$  crystals / G. A. Verozubova, A. O. Okunev, A. I. Gribenyukov, A. Yu. Trofimov, E. M. Trukhanov, A. V. Kolesnikov // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312, N 8. – P. 1122–1126.
3. Марков, А. В. Выращивание монокристаллов арсенида галлия с высоким структурным совершенством методом вертикально направленной кристаллизации / А. В. Марков // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 6. – С. 16–19.
4. Глазов, В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков. – М.: Наука, 1967. – 272 с.
5. Филиппов, М. М. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольно-осевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов / М. М. Филиппов, Ю. В. Бабушкин, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 104–109.
6. Филиппов, М. М. Алгоритм оценки мощностей нагревательных элементов в многозонной установке для выращивания кристаллов по Бриджмену / М. М. Филиппов, Ю. В. Бабушкин, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар // Там же. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 110–112.
7. Официальный сайт COMSOL Multiphysics [Электронный ресурс]. — режим доступа: <http://www.comsol.com/>. — 07.05.2011.

\* \* \*